

⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 37 40 181 A 1**

⑳ Aktenzeich n: P 37 40 181.5
㉑ Anmeldetag: 26. 11. 87
㉒ Offenlegungstag: 8. 6. 89

㉓ Int. Cl. 4:
C 09 D 3/733
C 09 D 5/08
// (C08L 9/00,
C08K 3:08)C09D 7/12

DE 37 40 181 A 1

㉔ Anmelder:

Vsesojuznyj naučno-issledovatel'skij institut po
zaščite metallov ot korrozii, Moskau/Moskva, SU

㉕ Vertreter:

von Fünér, A., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Ebbinghaus,
D., Dipl.-Ing.; Finck, K., Dipl.-Ing. Dr.-Ing.,
Pat.-Anwälte, 8000 München

㉖ Erfinder:

Puškarev, Jurij Nikolaevič; Zacharova, geb.
Bol'sakova, Natalja Vasilievna; Ikonnikova, geb.
Selezneva, Tatjana Grigorievna, Novomoskovsk,
Tul'skaja oblast', SU; Timonin, Viktor Alekseevič,
Moskau/Moskva, SU; Mozdakova, geb. Krjučkova,
Ol'ga L'vovna; Radin, Jurij Ivanovič, Novomoskovsk,
Tul'skaja oblast', SU; Golberg, Igor Petrovič;
Zaboristov, Valeryj Nikolaevič, Efremov, Tul'skaja
oblast', SU

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

㉗ Flüssige Gummierungsmischung zum Überziehen von Metallerzeugnissen

Eine flüssige Gummierungsmischung zum Überziehen von
Metallerzeugnissen, die den Korrosionsschutz von chemi-
schen Ausrüstungen bewirkt, weist folgende Zusammenset-
zung (Masseanteile) auf:

niedermolekulares 1,4-cis-Polybutadien 50 bis 80
hocharomatisiertes Oligobutadien 20 bis 50
Schwefel 30 bis 50
Vulkanisationsbeschleuniger 2 bis 20
Füllstoff 10 bis 50.

DE 37 40 181 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf Gummierungsstoffe für den Korrosionsschutz und betrifft insbesondere eine flüssige Gummierungsmischung zum Überziehen von Metallerzeugnissen.

Die vorgeschlagene Mischung findet bei der Gewährleistung des Korrosionsschutzes von chemischen Ausrüstungen, insbesondere mit kompliziertem Profil und von perforierten Ausrüstungen, von Rohren mit geringem Durchmesser und Ableitungen umfassende Anwendung. Die Verwendung der erfindungsgemäßen Mischung ermöglicht es, die Technologie der Gummierung im Vergleich mit einem Belag aus tafelartigen Hartgummigemischen zu vereinfachen und zu erleichtern.

Gegenwärtig werden Tafelhartgummiarten zum Korrosionsschutz von Ausrüstungen umfassend eingesetzt, die die chemische Beständigkeit, Festigkeit und Adhäsion eines Überzuges gewährleisten. Die Technologie der Gummierung mit diesen Hartgummiarten ist jedoch kompliziert und arbeitsaufwendig und erfordert das Doublieren von Rohstücken, ihr Zuschneiden, Aufkleben, Walzen, Dampfvulkanisieren unter Druck sowie die Verwendung von Klebstoffen auf der Grundlage von Kautschukmischungen in verschiedenen toxischen und explosionsgefährlichen organischen Lösungsmitteln.

Die Tafeln aus der Gummierungsgummi- und -hartgummiarten sowie die Klebstoffgemische haben infolge ihrer vorzeitigen Anvulkanisation und infolge des Verlustes an Klebeeigenschaften eine äußerst begrenzte Lagerfähigkeit (von 3 bis 6 Monaten). Die herzustellenden Überzüge sind infolge des Vorliegens von Klebenähten in korrosionsschützender Hinsicht geschwächt und sind, wie oben erwähnt, für Ausrüstungen mit kompliziertem Profil nicht geeignet.

Die Entwicklung der synthetischen Kautschukherstellung trug zur Entwicklung von flüssigen Hartgummimischungen bei, die den Korrosionsschutz von Ausrüstungen bei einer wesentlichen Verringerung des Arbeitsaufwandes bei Gummierungsarbeiten bewirken.

Bekannt sind flüssige Gummierungsmischungen auf der Grundlage von Chloropren-, Polysulfid- und Polyurethankautschukarten. Bei einer beträchtlichen Vereinfachung der technologischen Verfahrensdurchführung der Gummierung ist die Anwendung von organischen Lösungsmitteln, speziellen Adhäsionsmitteln bzw. Klebstoffzwischen-schichten nicht ausgeschlossen.

Die Lagerfähigkeit solcher flüssiger Gummierungsmischungen ist infolge ihrer vorzeitigen Anvulkanisation bei der Lagerung ebenfalls äußerst begrenzt (von 3 bis 12 Monaten). Die Überzüge aus den genannten Mischungen weisen außerdem eine niedrige Festigkeit und chemische Beständigkeit auf und bleiben in diesen Kenn-daten beträchtlich hinter denen des Tafelgummi und -hartgummi zurück.

Bekannt sind flüssige Gummierungsmischungen zum Überziehen auf der Grundlage von niedermolekularen Polybutadien (SU-PS 12 77 600) und eines Copolymers aus Butadien mit Pentadien-(1,3) (SU-PS) 10 73 255).

Nachstehend ist die Zusammensetzung dieser Mischungen in Tabelle 1 angeführt.

Tabelle 1

Komponenten	Zusammensetzung (Masseanteile)	
	SU-PS 10 73 255	SU-PS 12 77 600
Copolymer aus Butadien und Pentadien-(1,3)	100	—
Niedermolekulares Polybutadien	—	100
Schwefel	30 bis 50	30 bis 50
Vulkanisationsbeschleuniger	4 bis 6	3 bis 5
technischer Kohlenstoff (Füllstoff)	10 bis 20	15 bis 20

Die genannten Mischungen weisen eine Reihe von Vorteilen auf.

Sie enthalten keine organischen Lösungsmittel bzw. toxischen Komponenten. Deshalb sind sie bei ihrer Anwendung praktisch unschädlich.

Bei der Lagerung werden sie nicht vorzeitig anvulkanisiert, weshalb die Lagerdauer praktisch unbegrenzt ist. Bei ihrer Verwendung benötigt man keine Klebstoffe bzw. Adhäsionsmittel. Die Überzüge gewährleisten bei der Heißluftvulkanisation (von 120 bis 150°C) in thermischen Trocknungskammern ohne Druck eine hohe Festigkeit, chemische Beständigkeit und Adhäsion.

Das Auftragen dieser Gummierungsmischungen auf die zu schützenden Oberflächen erfolgt durch Zerstäuben oder Tauchen, mit Pinsel oder Spatel. In Tabelle 2 sind die Kenn-daten der physikalisch-mechanischen Eigenschaften der Gummierungsmischungen gemäß SU-PS 10 73 255 und 12 77 600 und der Gummierungsmischungen auf der Grundlage von Chloroprenkautschuk (I), Polysulfidkautschuk (II) und Polyurethankautschuk (III) angeführt.

Tabelle 2

Kenndaten	Gummierungsmischungen			SU-PS 10 73 255 SU-PS 12 77 600	5
	I	II	III		
Viskosität, Pa · s	36	500	10–15	100–500	
Lagerfähigkeit, Monate	4	12	—	über 12	
Zugfestigkeit, MPa	9–11	2,5–4	10–25	30–32	10
Adhäsion, Abrißfestigkeit gegenüber Stahl, MPa	3	2,5–3	0,25–2,0	30–32	

Wie aus der Tabelle zu ersehen ist, weisen die Überzüge aus den Mischungen gemäß SU-PS 10 73 255 und SU-PS 12 77 600 höhere Kenndaten ihrer Festigkeit- und Adhäsionseigenschaften auf. 15

Sie haben jedoch im Vergleich zu den Tafelhartgummiarten eine niedrige Elastizität und eine ungenügende chemische Beständigkeit, wenn sich auch hinsichtlich ihrer chemischen Beständigkeit die Überzüge aus flüssigen Chloropren-, Polysulfid- oder Polyurethankautschukarten übertreffen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine solche Gummierungsmischung zum Überziehen von Metall-erzeugnissen durch Auswahl eines entsprechenden Polymers und des Verhältnisses ihrer Komponenten zu entwickeln, die ein gutes produktionstechnisches Verhalten besitzt und eine hohe chemische Beständigkeit bewirkt, die den Tafelgummi- und hartgummiarten entspricht, wobei hohe Festigkeits- und Elastizitätskenndaten beibehalten werden. 20

Die Aufgabe wird dadurch gelöst, daß eine flüssige Gummierungsmischung zum Überziehen von Metall-erzeugnissen vorgeschlagen wird, die niedermolekulares 1,4-cis-Polybutadien, Schwefel, einen Vulkanisationsbeschleuniger und einen Füllstoff enthält, wobei sie zusätzlich ein hocharomatisiertes Oligobutadien bei folgendem Verhältnis der Komponenten (Masseanteile) enthält: 25

niedermolekulares 1,4-cis-Polybutadien	50 bis 80	
hocharomatisiertes Oligobutadien	20 bis 50	30
Schwefel	30 bis 50	
Vulkanisationsbeschleuniger	2 bis 20	
Füllstoff	10 bis 50.	

Bei den Überzügen aus einer solchen Mischung vergrößern sich die Kenndaten der chemischen Beständigkeit auf das Vier- bis Sechsfache, wobei die Kenndaten für Tafelhartgummiarten unter Beibehaltung der Adhäsions-Abrißfestigkeit gegenüber Stahl in Höhe von 8 bis 10 MPa erreicht werden. 35

Diese Eigenschaften und ein gutes produktionstechnisches Verhalten der erfindungsgemäßen Mischung bewirkt einen hocheffektiven Korrosionsschutz von Ausrüstungen, insbesondere von Ausrüstungen mit kompliziertem Profil, von Rohren und Ableitungen, die in stark aggressiven chemischen Medien betrieben werden. 40

Zur Verbesserung der Elastizitätseigenschaften der Überzüge ist es zweckmäßig, daß die Mischung zusätzlich ein Copolymer aus Isopren und Isobutylen enthält, das in einer Menge von 1 bis 5 Masseanteilen, bezogen auf das niedermolekulare 1,4-cis-Polybutadien, verwendet wird.

Die Elastizitätskennziffer nach Erichsen steigt bei den Überzügen auf das Zwei- bis Vierfache bei einer Biegefestigkeit von 15 bis 22 mm an. Eine derartige Mischung ist effektiv als Korrosionsschutz rotierender Einzelteile, die einer Verformungsbeanspruchung ausgesetzt werden, sowie beim Betrieb in chemisch aggressiven Medien. 45

Zur Gewährleistung optimaler physikalisch-mechanischer Kenndaten für Überzüge bei einer hohen chemischen Beständigkeit werden flüssige Gummierungsmischungen folgender Zusammensetzung (Masseanteile) vorgeschlagen: 50

55

60

65

	niedermolekulares 1,4-cis-Polybutadien	50
	hocharomatisiertes Oligobutadien	50
	Schwefel	30 bis 50
	Vulkanisationsbeschleuniger	2 bis 5
5	Füllstoff	30 bis 50
	oder	
	niedermolekulares 1,4-cis-Polybutadien	80
	hocharomatisiertes Oligobutadien	20
	Schwefel	50
10	Vulkanisationsbeschleuniger	2 bis 5
	Füllstoff	10 bis 30
	oder	
	niedermolekulares 1,4-cis-Polybutadien	80
	hocharomatisiertes Oligobutadien	20
15	Copolymer aus Isobutylen und Isopren	1 bis 5
	Schwefel	30
	Vulkanisationsbeschleuniger	10 bis 15
	Füllstoff	15 bis 20

20 Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Mischung wird das niedermolekulare 1,4-cis-Polybutadien mit dem hocharomatisierten Oligobutadien vermischt. Zu dem erhaltenen Gemisch gibt man nacheinander Schwefel, Vulkanisationsbeschleuniger und Füllstoff zu und vermischt dieselben nach Zugabe jeder Komponente bis zum Erhalt eines homogenen Gemisches.

25 Wenn es erforderlich ist, Mischungen mit erhöhter Elastizitätseigenschaft herzustellen, wird das Copolymer aus Isobutylen und Isopren in einem kohlenwasserstoffhaltigen aliphatischen bzw. aromatischen Lösungsmittel (Benzin, Leichtbenzin, Toluol u. a. m.) unter Erhalt einer Lösung mit einer Konzentration von 20 Masse-% aufgelöst. In die erhaltene Lösung bringt man einen Vulkanisationsbeschleuniger ein und vermischt sorgfältig bis zum Erhalt eines homogenen Gemisches. Das erhaltene Gemisch setzt man der Grundmischung unmittelbar vor Verwendung zu. Die erfindungsgemäße Mischung ist einfach in ihrer Zusammensetzung, ihre Ausgangskomponenten sind zugänglich und unschädlich. Das Verfahren zur Herstellung der Mischung ist in technologischer Hinsicht ebenfalls einfach und bedarf keiner speziellen Ausrüstungen außer den konventionell zur Herstellung von gummitecnischen Erzeugnissen zum Einsatz gelangenden Mischapparaten. Zum Vermischen der Mischung können Kammermischer mit Z-förmigen Schaufeln, Mischwalzen bzw. Mischbehälter mit Anker- oder Rahmenmischwerken eingesetzt werden.

35 Das in die Mischung einzuführende niedermolekulare 1,4-cis-Polybutadien weist eine dynamische Viskosität von $0,7 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ bei 20°C bis $1200 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ bei 50°C auf, wobei der Gehalt (Masseanteile) an Kettengliedern der 1,4-cis-Struktur 75 bis 85, an Kettengliedern der 1,4-trans-Struktur 12 bis 22 und an Kettengliedern der 1,2-cis-Struktur 1 bis 6 beträgt.

40 Hocharomatisiertes Oligobutadien stellt ein Produkt der Umsetzung des Butadiens mit aromatischen Kohlenwasserstoffen dar und weist folgende Kenndaten auf:

	Gehalt an aromatischen Kettengliedern,	10 bis 80
	Masseanteile	
45	dynamische Viskosität, $\text{Pa} \cdot \text{s}$	0,05 bis 120
	Dichte, kg/m^3	910 bis 980.

50 Das Copolymer aus Isopren und Isobutylen stellt ein Copolymer mit einer Mooney-Viskosität von 45 bis 52 dar, das eine Molekularmasse von 30 000 bis 80 000 und einen Grad der Ungesättigtheit von 0,99 aufweist, in Form eine elastischen Masse von hellgrauem bis dunkelbraunem Farbton. Der Schwefel, der als Hauptvulkanisationsmittel auftritt, weist folgende Kenndaten auf: Dichte 2070 kg/m^3 , Fehlen des Rückstandes am Sieb mit einer Maschengröße von $0,14 \text{ mm}$ und am Sieb mit einer Maschengröße von $0,071 \text{ mm}$ nicht über 3,0 bis 3,5%, mit einem Feuchtigkeitsgehalt von 0,05%. Als Vulkanisationsbeschleuniger wird die Verwendung von 2-Mercapto-benzothiazol, Tetramethylthiurdisulfid, Diphenylguanidin, Zinkdiethyldithiocarbamat und anderer empfohlen.

55 Als Füllstoffe können technischer Kohlenstoff mit einer spezifischen geometrischen Oberfläche von 12 bis $18 \text{ m}^2/\text{g}$, mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von 105 bis $210 \mu\text{m}$ und einem pH-Wert von 8 bis 9, gemahlene pulverförmige, bei der Hartgummierherstellung anfallende Abfälle (Hartgummiarten auf der Grundlage der Natur-, Butadien-, Isopren-, bzw. Butadien-Styrol-Kautschukarten) sowie andere konventionell für Hartgummigemische zum Einsatz kommende Füllstoffe wie Bentonit, Kaolin und Talk verwendet werden.

60 Vorzugsweise sollte technischer Kohlenstoff verwendet werden, da er der jeweiligen Mischung bessere thixotrope Eigenschaften verleiht und es nicht zuläßt, daß der Überzug von vertikalen und Deckoberflächen abfließt.

65 Die Effektivität des Korrosionsschutzes von Überzügen wird bei Einhalten sowohl der qualitativen als auch der quantitativen Zusammensetzung der Mischung erreicht. Wird die Rezeptur der Zusammensetzung nicht eingehalten, wird auch der erwünschte Effekt nicht erzielt.

Der mengenmäßige Gehalt an niedermolekularem 1,4-cis-Polybutadien wird durch die technologisch zulässige Dauer der Vulkanisation sowie durch die erforderlichen Festigkeits- und Adhäsionseigenschaften der herzu-

stellenden Überzüge ermittelt. Die vorgegebenen Elastizitäts- und Festigkeitseigenschaften bei einer hohen chemischen Beständigkeit werden in den Überzügen durch den entsprechenden Gehalt der Mischung an hocharomatisiertem Oligobutadien und an Copolymer aus Isobutylen und Isopren gewährleistet.

So ist ein Gehalt an hocharomatisiertem Oligobutadien unter 20 Masseanteilen zur Erzielung einer hohen chemischen Beständigkeit des jeweiligen Überzugs unzureichend, während ein Gehalt von über 50 Masseanteilen zur Entstehung eines spröden Vulkanisats führt, das bei der Herstellung von Überzügen keinen praktischen Wert hat.

Der Gehalt an Isopren-Isobutylen-Copolymer wird dadurch bestimmt, daß ein Gehalt unter 1 Masseanteil, bezogen auf das niedermolekulare 1,4-cis-Polybutadien, für die Verbesserung der Elastizitätseigenschaften des jeweiligen Überzuges unzureichend ist, und ein Gehalt von über 5 Masseanteilen die Vulkanisation verlangsamt und in die Festigkeits- und Adhäsionseigenschaften der Überzüge verschlechtert, was nicht erwünscht ist.

Die mengenmäßigen Grenzwerte (von 2 bis 20 Masseanteilen) des Gehalts der Mischung an Beschleunigern werden durch die technologisch zulässige Dauer der Vulkanisation und gleichzeitig durch das Fehlen ihrer vorzeitigen Anvulkanisation bei der Lagerung sowie durch die Topfzeit der Mischung bestimmt.

Die Dosierung des Füllstoffes in einem Bereich von 10 bis 50 Masseanteilen bewirkt die erforderlichen thixotropen Eigenschaften zur Fixierung der jeweiligen Mischung in Form eines Überzuges an den zu schützenden Oberflächen.

Das Auftragen dieser Mischung auf die Oberfläche der zu schützenden Ausrüstungen ist nicht schwierig und kann durch üblicherweise in der Lack- und Farbenindustrie angewendeten Techniken und Methoden erfolgen, d. h. mit Pinsel oder Spatel, durch Zerstäuben und Aufgießen.

Bei zylindrischen Erzeugnissen, die eine perforierte Oberfläche aufweisen (z. B. Schleuderrotoren), ist es zweckmäßig, das Verfahren des teilweisen Tauchens des jeweiligen Erzeugnisses in die flüssige Gummierungsmasse unter Drehen des Erzeugnisses um seine Achse anzuwenden, was es ermöglicht, eine gleichmäßige Überzugsschicht an der gesamten Oberfläche des Erzeugnisses zu erhalten (die Stärke eines Einschlitzüberzuges beträgt bis zu 1 mm). Die dickschichtigen Überzüge (von 2 bis 3 mm) aus hochzähflüssigen Mischungen werden auf die zu schützende Oberfläche mit einem Spatel aufgetragen. Derartige Überträge sollen zweckmäßigerweise für Erzeugnisse mit relativ geringen Abmessungen verwendet werden.

Zum Schutz von Ausrüstungen mit großen Abmessungen oder Ausrüstungen mit einer komplizierten Form (z. B. Ventilatoren, Behälterausrüstungen) werden die Überzüge mit einem Pinsel bzw. durch Zerstäuben aufgetragen.

Zum Auftragen der Überzüge an den Innenflächen von Rohren mit geringem Durchmesser, von Ableitungen und Fittings sollte man zweckmäßigerweise die flüssige Gummierungsmischung aufeinanderfolgend ein- und ausgießen.

Zur Verdünnung der Mischung bis zur erforderlichen Arbeitsviskosität kann man kohlenwasserstoffhaltige aliphatische bzw. aromatische Lösungsmittel (Benzin, Leichtbenzin, Toluol) verwenden. Die Mischung kann unter großtechnischen Bedingungen ohne weiteres aufgetragen werden.

Die Überzüge werden durch Wärmebehandlung in einem Heißluftmedium bei einer Temperatur von 120 bis 150°C gehärtet (vulkanisiert).

Hierfür wird ein Erzeugnis mit dem darauf aufgetragenen Überzug in eine thermische Kammer (Trocknungskammer) eingebracht und 4 bis 6 Stunden bei einer Temperatur von 150°C, bzw. 20 bis 24 Stunden bei einer Temperatur von 120°C gehalten.

Infolge der Wärmebehandlung entsteht an der zu schützenden Oberfläche ein gleichmäßiger glänzender oder matter Überzug mit einer hohen Festigkeit, der chemisch beständig ist und eine Eigenadhäsion gegenüber Metall (ohne Anwendung von Klebstoffen oder Adhäsionsmitteln) aufweist.

Zur besseren Erläuterung der vorliegenden Erfindung werden konkrete Beispiele angeführt, die die Zusammensetzung der Mischung und ihre Anwendungsmöglichkeiten zur Herstellung chemisch beständiger korrosionsschützender Überzüge veranschaulichen.

Beispiel 1

In die Kammer eines Mischapparates gibt man 80 Massenanteile niedermolekulares 1,4-cis-Polybutadien, 20 Masseanteile hocharomatisiertes Oligobutadien und mischt 20 bis 30 Minuten bis zum Erhalt einer homogenen Masse. Dann werden in den Mischapparat 30 Masseanteile Schwefel, 2 Masseanteile Kaptax und 20 Masseanteile technischer Kohlenstoff eingebracht. Nach der Zugabe jeder der einzubringenden Komponenten wird das Gemisch 30 Minuten und danach nach Einbringen aller Komponenten noch weitere 2 bis 2,5 Stunden bis zum Erhalt der Mischung gemischt.

Aus der erhaltenen Mischung werden Probestücke mit Standardabmessungen zur Durchführung von Prüfungen auf Festigkeit und auf chemische Beständigkeit geformt. Zur Ermittlung der Adhäsionsfestigkeit und der Elastizitätseigenschaften des jeweiligen Überzuges wird die Mischung auf Standardprobestücke aus Kohlenstoffstahl aufgetragen. Die so hergestellten Probestücke werden mit Heißluft bei einer Temperatur von 150°C 4 bis 5 Stunden vulkanisiert. Danach werden die entsprechenden Prüfungen nach Standardmethoden durchgeführt. Die Ergebnisse der Prüfungen sind in Tabelle 3 angegeben.

Beispiel 2

In die Kammer eines Mischapparates gibt man 60 Masseanteile niedermolekulares 1,4-cis-Polybutadien und 40 Masseanteile hocharomatisiertes Oligobutadien und vermischt bis zum Erhalt einer homogenen Masse 20 bis 30 Minuten. Dann werden in den Mischapparat 40 Masseanteile Schwefel, 2 Masseanteile Kaptax und 50

Masseanteile Kaolin eingebracht. Nach der Zugabe jeder der einzubringenden Komponenten wird das Gemisch 30 Minuten und danach nach dem Einbringen aller Komponenten noch weitere 2 bis 2,5 Stunden bis zum Erhalt der Mischung gemischt.

5 Aus der erhaltenen Mischung werden Probestücke mit Standardabmessungen zur Durchführung von Prüfungen auf Festigkeit und chemische Beständigkeit geformt. Zur Ermittlung der Adhäsionsfestigkeit und der Elastizitätseigenschaften des Überzuges wird die Mischung auf Standardprobestücke aus Kohlenstoffstahl aufgetragen. Die so hergestellten Probestücke werden mit Heißluft bei 150°C 4 bis 5 Stunden vulkanisiert. Danach werden die entsprechenden Prüfungen nach Standardmethoden durchgeführt. Die Ergebnisse der Prüfungen sind in Tabelle 3 angegeben.

10

Beispiel 3

15 In die Kammer eines Mischapparates gibt man 50 Masseanteile niedermolekulares 1,4-cis-Polybutadien und 50 Masseanteile hocharomatisiertes Oligobutadien und mischt 20 bis 30 Minuten bis zum Erhalt einer homogenen Masse. Dann werden in den Mischapparat 50 Masseanteile Schwefel, 5 Masseanteile Diphenylguanidin und 15 Masseanteile Hargummistaub eingeführt. Nach der Zugabe jeder der einzubringenden Komponenten wird das Gemisch 30 Minuten und danach nach Einbringen aller Komponenten noch weitere 2 bis 2,5 Stunden bis zum Erhalt der Mischung gemischt.

20 Aus der erhaltenen Mischung werden Probestücke mit Standardabmessungen zur Durchführung von Prüfungen auf Festigkeit und chemische Beständigkeit geformt. Zur Ermittlung der Adhäsionsfestigkeit und der Elastizitätseigenschaften des jeweiligen Überzugs wird die Mischung auf Standardprobestücke aus Kohlenstoffstahl aufgetragen. Die so hergestellten Probestücke werden mit Heißluft bei 150°C 4 bis 5 Stunden vulkanisiert. Danach führt man die entsprechenden Prüfungen nach Standardmethoden durch. Die Ergebnisse der Prüfungen sind in Tabelle 3 angegeben.

25

Beispiel 4

30 In die Kammer eines Mischapparates gibt man 50 Masseanteile niedermolekulares 1,4-cis-Polybutadien, 40 Masseanteile hocharomatisiertes Oligobutadien und 5 Masseanteile Copolymer aus Isobutylen und Isopren und mischt 20 bis 30 Minuten bis zum Erhalt einer homogenen Masse. Dann werden in den Mischapparat 40 Masseanteile Schwefel, 20 Masseanteile Methylzimat und 30 Masseanteile Hartgummistaub eingeführt. Nach der Zugabe jeder der einzubringenden Komponenten wird das Gemisch 30 Minuten und nach Einbringen aller Komponenten noch weitere 2 bis 2,5 Stunden bis zum Erhalt der Mischung gemischt.

35 Aus der erhaltenen Mischung werden Probestücke mit Standardabmessungen zur Durchführung von Prüfungen auf Festigkeit und chemische Beständigkeit geformt. Zur Ermittlung der Adhäsionsfestigkeit und der Elastizitätseigenschaften des jeweiligen Überzugs wird die Mischung auf Standardprobestücke aus Kohlenstoffstahl aufgetragen. Die so erhaltenen Probestücke werden mit Heißluft bei 120°C 14 bis 15 Stunden vulkanisiert. Danach führt man die entsprechenden Prüfungen nach Standardmethoden durch. Die Ergebnisse der Prüfungen sind in Tabelle 3 angegeben.

40

Beispiel 5

45 In die Kammer eines Mischapparates gibt man 80 Masseanteile niedermolekulares 1,4-cis-Polybutadien, 20 Masseanteile hocharomatisiertes Oligobutadien und 1 Masseanteil Copolymer aus Isobutylen und Isopren und mischt 20 bis 30 Minuten bis zum Erhalt einer homogenen Masse. Dann werden in den Mischapparat 30 Masseanteile Schwefel, 10 Masseanteile Methylzimat und 10 Masseanteile technischer Kohlenstoff eingebracht. Nach der Zugabe jeder der einzubringenden Komponenten wird das Gemisch 30 Minuten und nach Einbringen aller Komponenten noch weitere 2 bis 2,5 Stunden bis zum Erhalt der Mischung gemischt.

50 Aus der erhaltenen Mischung werden Probestücke mit Standardabmessungen zur Durchführung von Prüfungen auf Festigkeit und chemische Beständigkeit geformt. Zur Ermittlung der Adhäsionsfestigkeit und der Elastizitätseigenschaften des jeweiligen Überzugs wird die Mischung auf Standardprobestücke aus Kohlenstoffstahl aufgetragen. Die so hergestellten Probestücke werden mit Heißluft bei 150°C 4 bis 5 Stunden vulkanisiert. Danach werden die entsprechenden Prüfungen nach Standardmethoden durchgeführt. Die Ergebnisse der Prüfungen sind in Tabelle 3 angegeben.

55

Beispiel 6

60 In die Kammer eines Mischapparates gibt man 80 Masseanteile niedermolekulares 1,4-cis-Polybutadien, 20 Masseanteile hocharomatisiertes Oligobutadien und 2 Masseanteile Copolymer aus Isobutylen und Isopren und vermischt 20 bis 30 Minuten bis zum Erhalt einer homogenen Masse. Dann werden in den Mischapparat 40 Masseanteile Schwefel, 20 Masseanteile Methylzimat und 20 Masseanteile technischer Kohlenstoff eingebracht. Nach der Zugabe jeder der einzubringenden Komponenten wird das Gemisch 30 Minuten und nach Eindringen aller Komponenten noch weitere 2 bis 2,5 Stunden bis zum Erhalt der Mischung gemischt.

65 Aus der erhaltenen Mischung werden Probestücke mit Standardabmessungen zur Durchführung von Prüfungen auf Festigkeit und chemische Beständigkeit geformt. Zur Ermittlung der Adhäsionsfestigkeit und der Elastizitätseigenschaften des jeweiligen Überzugs wird die Mischung auf Standardprobestücke aus Kohlenstoffstahl aufgetragen. Die so hergestellten Probestücke werden mit Heißluft bei 150°C 4 bis 5 Stunden vulkanisiert. Danach werden die entsprechenden Prüfungen nach Standardmethoden durchgeführt. Die Ergebnisse der Prü-

fungen sind in Tabelle 3 angegeben.

Beispiel 7

In die Kammer eines Mischapparates gibt man 80 Masseanteile niedermolekulares 1,4-cis-Polybutadien, 20 Masseanteile hocharomatisiertes Oligobutadien, 5 Masseanteile Copolymer aus Isobutylen und Isopren und vermischt bis zum Erhalt einer homogenen Masse. Dann werden in den Mischapparat 50 Masseanteile Schwefel, 15 Masseanteile Methylzimat und 20 Masseanteile technischer Kohlenstoff eingebracht. Nach der Zugabe jeder der einzubringenden Komponenten wird das Gemisch 30 Minuten und nach dem Einbringen aller Komponenten noch weitere 2 bis 2,5 Stunden bis zum Erhalt der Mischung gemischt.

Aus der erhaltenen Mischung werden Probestücke mit Standardabmessungen zur Durchführung von Prüfungen auf Festigkeit und chemische Beständigkeit geformt. Zur Ermittlung der Adhäsionsfestigkeit und der Elastizitätseigenschaften des jeweiligen Überzugs wird die Mischung auf Standardprobestücke aus Kohlenstoffstahl aufgetragen. Die so hergestellten Probestücke werden mit Heißluft bei 120°C 14 bis 15 Stunden vulkanisiert. Danach werden die entsprechenden Prüfungen nach Standardmethoden durchgeführt. Die Ergebnisse der Prüfungen sind in Tabelle 3 angegeben.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 3

Bei- spiel	Biege- festigkeit, MPa	Elastizitäts- eigen- schaften	Adhäsions- Abrieb- festigkeit, MPa	Zug- festigkeit, MPa	Aufquellen bei 20° in 15 Tagen				Koeffizient der Änderung der Festigkeit nach dem Halten			
					50%ige H ₂ SO ₄	20%ige HCl	20%ige NaOH	35%ige HCl	20%ige H ₃ PO ₄	35%ige HCl	50%ige H ₂ SO ₄	20%ige H ₃ PO ₄
1	20	0,8	8,4	29,2	0,4	-	-	0,5	0,4	0,88	0,96	0,91
2	20	0,8	8,3	28,9	0,2	-	-	0,3	0,1	0,86	0,99	0,95
3	20	0,8	8,2	29,0	0,2	-	-	0,1	0,1	0,94	1,0	0,97
4	10	1,8	9,4	23,0	1,6	1,3	1,2	-	-	0,86	0,93	0,87
5	15	1,7	10,2	24,6	1,6	1,4	1,3	-	-	0,91	0,92	0,83
6	10	2,3	9,8	22,8	1,4	1,2	1,2	-	-	0,93	0,88	0,89
7	10	2,5	9,6	20,5	1,5	1,3	1,3	-	-	0,83	0,90	0,89

Patentansprüche

1. Flüssige Gummierungsmischung zum Überziehen von Metallerzeugnissen, die niedermolekulares 1,4-cis-Polybutadien, Schwefel, einen Vulkanisationsbeschleuniger und einen Füllstoff enthält, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie zusätzlich hocharomatisiertes Oligobutadien bei folgendem Verhältnis der Komponenten (Masseanteile) enthält. 5

niedermolekulares 1,4-cis-Polybutadien	50 bis 80	
hocharomatisiertes Oligobutadien	20 bis 50	
Schwefel	30 bis 50	10
Vulkanisationsbeschleuniger	2 bis 20	
Füllstoff	10 bis 50.	

2. Flüssige Gummierungsmischung zum Überziehen von Metallerzeugnissen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich ein Copolymer aus Isopren und Isobutylen enthält, das in einer Menge von 1 bis 5 Masseanteilen, bezogen auf das niedermolekulare, 1,4-cis-Polybutadien, verwendet wird. 15

3. Flüssige Gummierungsmischung zum Überziehen von Metallerzeugnissen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie folgende Zusammensetzung (Masseanteile) aufweist: 20

niedermolekulares 1,4-cis-Polybutadien	50	
hocharomatisiertes Oligobutadien	50	
Schwefel	30 bis 50	
Vulkanisationsbeschleuniger	2 bis 5	
Füllstoff	30 bis 50.	25

4. Flüssige Gummierungsmischung zum Überziehen von Metallerzeugnissen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie folgende Zusammensetzung (Masseanteile) aufweist: 30

niedermolekulares 1,4-cis-Polybutadien	80	
hocharomatisiertes Oligobutadien	20	
Schwefel	50	
Vulkanisationsbeschleuniger	2 bis 5	
Füllstoff	10 bis 30.	35

5. Flüssige Gummierungsmischung zum Überziehen von Metallerzeugnissen nach Anspruch 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie folgende Zusammensetzung (Masseanteile) aufweist: 40

niedermolekulares 1,4-cis-Polybutadien	80	
hocharomatisiertes Oligobutadien	20	
Copolymer aus Isobutylen und Isopren	1 bis 5	
Schwefel	30	
Vulkanisationsbeschleuniger	10 bis 15	45
Füllstoff	15 bis 20.	

50

55

60

65

— Leerseite —